

PUBLICATION NUMBER : 2000144087
PUBLICATION DATE : 26-05-00

APPLICATION DATE : 30-08-99
APPLICATION NUMBER : 11243051

APPLICANT : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : AOYAMA TAIZO;

INT.CL. : C09J153/00 C09J 7/02

TITLE : PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE PRODUCT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pressure sensitive adhesive compsn. having good heat resistance, weatherability, tack, and tackiness, and excellent in processability and maintenance, and a pressure sensitive adhesive product.

SOLUTION: This pressure sensitive adhesive compsn. contains a star-shaped polymer comprising a polyfunctional compd. (a) and not less than three isobutylene block copolymer (b) combined to a core comprising the polyfunctional compd. (a), and the isobutylene block copolymer (b) is composed of a polymer block mainly composed of isobutylene monomer and another polymer block not mainly composed of isobutylene monomer.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(51) Int.Cl.
C 0 9 J 153/00
7/02

識別記号

F I
C 0 9 J 153/00
7/02

テマコード (参考)
Z

審査請求 未請求 請求項の数10 ○L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-243051

(22)出願日 平成11年8月30日 (1999.8.30)

(31)優先権主張番号 特願平10-246018

(32)優先日 平成10年8月31日 (1998.8.31)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72)発明者 小澤 伸二
京都府京都市中京区衣櫻通押小路下る下妙
覺寺町185
(72)発明者 中田 年信
兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17
(72)発明者 日色 知樹
兵庫県明石市茶園場町1-4
(72)発明者 青山 泰三
兵庫県高砂市西畠4丁目13-10

(54)【発明の名称】 粘着剤組成物及び粘着剤製品

(57)【要約】

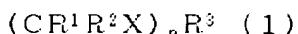
【課題】 耐熱性、耐候性、タック及び粘着力が良好であり、かつ、加工性及び保持力に優れた粘着剤組成物及び粘着剤製品を提供する。

【解決手段】 多官能性化合物 (a) と、前記多官能性化合物 (a) からなるコアに結合する3以上のイソブチレン系ブロック共重合体 (b) とからなる星状ポリマー (A) を含有してなる粘着剤組成物であって、前記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) は、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックとイソブチレンを単量体主成分としない重合体ブロックとから形成されるものである粘着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多官能性化合物(a)と、前記多官能性化合物(a)からなるコアに結合する3以上のイソブチレン系ブロック共重合体(b)とからなる星状ポリマー(A)を含有してなる粘着剤組成物であって、前記イソブチレン系ブロック共重合体(b)は、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックとイソブチレンを単量体主成分としない重合体ブロックとから形成されるものであることを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項2】 多官能性化合物(a)は、ジビニル芳香族化合物、トリビニル芳香族化合物、ジエポキシド、ジケトン、ジアルデヒド及び下記一般式(1)：



(式中、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシル基及び炭素数2～6のアシルオキシル基からなる群より選択される置換基を表す。R¹及びR²は、それぞれ、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を表し、R¹及びR²は同一であっても異なっていてもよい。R³は、多価の芳香族炭化水素基又は多価の脂肪族炭化水素基を表す。nは、3～6の整数を表す。)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求項1記載の粘着剤組成物。

【請求項3】 多官能性化合物(a)は、1,3-ジビニルベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン及び1,3,5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求項1記載の粘着剤組成物。

【請求項4】 イソブチレンを単量体主成分としない重合体ブロックは、芳香族ビニル系単量体を単量体主成分としてなるものである請求項1、2又は3記載の粘着剤組成物。

【請求項5】 芳香族ビニル系単量体は、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン及びインデンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項4記載の粘着剤組成物。

【請求項6】 星状ポリマー(A)100重量部に対して、粘着付与剤(B)20～500重量部、及び、軟化剤(C)0～200重量部を含有してなる請求項1、2、3、4又は5記載の粘着剤組成物。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5又は6記載の粘着剤組成物に対し、更に、イソブチレンを単量体主成分としない重合体ブロック-イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロック-イソブチレンを単量体主成分としない重合体ブロックから形成されるトリブロック共重合体、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロック-イソブチレンを単量体主成分としない重合体ブロック-イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックから形成されるトリブロック共重合体、及び、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックから形成されるジブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも1種を含有してなる請求項1、2、3、4、5又は6記載の粘着剤組成物。

チレンを単量体主成分とする重合体ブロックから形成されるジブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも1種を含有してなる請求項1、2、3、4、5又は6記載の粘着剤組成物。

【請求項8】 充填材を更に含有してなる請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の粘着剤組成物。

【請求項9】 酸化防止剤及び紫外線吸収剤のうち少なくとも1種を更に含有してなる請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の粘着剤組成物。

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の粘着剤組成物を基材に塗布して得られることを特徴とする粘着剤製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粘着剤組成物及び粘着剤製品に関する。更に詳しくは、耐熱性、耐候性、タック及び粘着力が良好であり、かつ、加工性及び保持力に優れた粘着剤組成物及びそれを基材に塗布して得られる粘着剤製品に関する。

【0002】

【従来の技術】 粘着剤組成物及び粘着剤製品は、包装用、表面保護用等の産業用途、医療用途、事務用途等の広汎な用途に使用されている。粘着剤は、近年、公害防止、作業環境改善、火災防止、コストダウン及び省資源等の観点から、天然ゴム、合成ゴム又はその他の重合体を有機溶剤に溶解した溶剤型の粘着剤及び接着剤に代わって、ホットメルト型又は水性エマルション型の粘着剤及び接着剤が普及してきている。

【0003】 ホットメルト型の粘着剤及び接着剤のベースポリマーとしては、芳香族ビニル重合体ブロック-共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体が知られている。しかしながら、分子中に共役ジエンに由来する二重結合を有しているために、紫外線及び熱による劣化が著しいという欠点を有していた。

【0004】 例えば特開平4-145184号公報には、熱及び紫外線に対する安定性を改善するために、芳香族ビニル重合体ブロック-イソブチレン重合体ブロック-芳香族ビニル重合体ブロックからなるトリブロック共重合体を配合した粘着剤組成物が開示されている。しかしながら、このものは、溶融状態及び溶液状態での粘度が比較的高くて良好な加工性が得られないという問題があり、また、保持力が充分ではないという問題もあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の現状に鑑み、耐熱性、耐候性、タック及び粘着力が良好であり、かつ、加工性及び保持力に優れた粘着剤組成物及び粘着剤製品を提供することを目的とするものである。

【0006】

物 (a) と、上記多官能性化合物 (a) からなるコアに結合する 3 以上のイソブチレン系ブロック共重合体 (b) とからなる星状ポリマー (A) を含有してなる粘着剤組成物であって、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) は、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックとイソブチレンを単量体主成分としない重合体ブロックとから形成されるものである粘着剤組成物である。

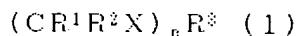
【0007】また、本発明は、上記粘着剤組成物を基材に塗布して得られる粘着剤製品でもある。以下に、本発明を詳述する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の粘着剤組成物は、多官能性化合物 (a) と、上記多官能性化合物 (a) からなるコアに結合する 3 以上のイソブチレン系ブロック共重合体 (b) とからなる星状ポリマー (A) を含有してなる粘着剤組成物であって、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) は、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックとイソブチレンを単量体主成分としない重合体ブロックとから形成されるものである。

【0009】上記多官能性化合物 (a) としては、3 官能以上の化合物を挙げることができるが、2 官能の化合物であっても、重合体を形成して 3 官能以上の化合物を形成することができる場合は、使用を妨げるものではない。

【0010】上述の意味において、上記多官能性化合物 (a) としては、ジビニル芳香族化合物、トリビニル芳香族化合物、ジエポキシド、ジケトン、ジアルデヒド及び下記一般式 (1) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を挙げができる。



式中、X は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基及び炭素数 2 ~ 6 のアシルオキシル基からなる群より選択される置換基を表す。R¹ 及び R² は、それぞれ、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の 1 倍の炭化水素基を表し、R¹ 及び R² は同一であっても異なっていてもよい。R³ は、n 個の置換基 (CR¹R²X) を有することができる多価の芳香族炭化水素基又は多価の脂肪族炭化水素基を表す。n は、3 ~ 6 の整数を表す。

【0011】上記ジビニル芳香族系化合物としては特に限定されず、例えば、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 2-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3-ジビニルナフタレン、1, 8-ジビニルナフタレン、2, 4-ジビニルビフェニル、1, 2-ジビニル-3, 4-ジメチルベンゼン、1, 3-ジビニル-4, 5, 8-トリブチルナフタレン、2, 2'-ジビニル-4-エチル-4'-プロピルビフェニル等を挙げができる。これらは単独で

用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0012】上記ジビニル芳香族系化合物としては、例えば、エチルビニルベンゼン等との混合物として通常市販されており、上記ジビニル芳香族系化合物が主たる成分であればそのまま使用することが可能であり、必要に応じて精製して純度を高めて用いてもよい。

【0013】上記トリビニル芳香族系化合物としては特に限定されず、例えば、1, 2, 4-トリビニルベンゼン、1, 3, 5-トリビニルナフタレン、3, 5, 4'-トリビニルビフェニル、1, 5, 6-トリビニル-3, 7-ジエチルナフタレン等を挙げができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0014】上記ジエポキシドとしては特に限定されず、例えば、シクロヘキサンジエポキシド、1, 4-ペンタンジエポキシド、1, 5-ヘキサンジエポキシド等を挙げができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0015】上記ジケトンとしては特に限定されず、例えば、2, 4-ヘキサンジオノン、2, 5-ヘキサンジオノン、2, 6-ヘプタンジオノン等を挙げができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0016】上記ジアルデヒドとしては特に限定されず、例えば、1, 4-ブタンジアル、1, 5-ペンタジアル、1, 6-ヘキサンジアル等を挙げができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0017】上記一般式 (1) において、X は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基又は炭素数 2 ~ 6 のアシルオキシル基を表す。上記ハロゲン原子としては、例えば、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等を挙げができる。炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基としては特に限定されず、例えば、メキシ基、エトキシ基、n- 又はイソプロポキシ基等を挙げができる。上記炭素数 2 ~ 6 のアシルオキシル基としては特に限定されず、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等を挙げができる。

【0018】上記一般式 (1) において、R¹ 及び R² は、それぞれ、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の 1 倍の炭化水素基を表す。R¹ 及び R² は同一であっても異なっていてもよい。また、複数存在する R¹ 及び R² は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよい。上記炭素数 1 ~ 6 の 1 倍の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、n- 又はイソプロピル基等を挙げができる。

【0019】上記一般式 (1) において、R³ は、n 個の置換基 (CR¹R²X) を有することができる多価の芳香族炭化水素基又は多価の脂肪族炭化水素基を表す。n は、3 ~ 6 の整数を表す。

【0020】上記一般式(1)で表される化合物としては、下記化学式：



で表される1,3,5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンが好ましい。

【0021】上記多官能性化合物(a)としては、反応性及び粘着剤組成物としての物性等の点から、上記ジビニル芳香族系化合物が好ましい。より好ましくは、1,3-ジビニルベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン、1,3-ジイソブロペニルベンゼン及び1,4-ジイソブロペニルベンゼンである。

【0022】上記星状ポリマー(A)のコアは、3以上のイソブチレン系プロック共重合体(b)が結合するものである限り、上述した多官能性化合物(a)の単一の分子によって形成されてもよいし、同一又は異なる2分子以上が重合又は反応して形成されてもよい。

【0023】上記星状ポリマー(A)においてコアに結合するイソブチレン系プロック共重合体(b)としては、イソブチレンを単量体主成分とする重合体プロック及びイソブチレンを単量体主成分としない重合体プロックを有しているものであれば特に限定されず、例えば、イソブチレンを単量体主成分とする重合体プロック-イソブチレンを単量体主成分としない重合体プロックからなるジプロック共重合体、イソブチレンを単量体主成分としない重合体プロック-イソブチレンを単量体主成分とする重合体プロック-イソブチレンを単量体主成分としない重合体プロックからなるトリプロック共重合体、イソブチレンを単量体主成分とする重合体プロック-イソブチレンを単量体主成分としない重合体プロックからなるトリプロック共重合体、あるいはマルチプロック共重合体等が例示できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】上記イソブチレン系プロック共重合体(b)の中でも、粘着剤組成物の粘着物性及び加工性等の点から、イソブチレンを単量体主成分とする重合体プロック-イソブチレンを単量体主成分としない重合体プロックからなるジプロック共重合体が好ましい。

【0025】上記イソブチレンを単量体主成分とする重合体プロックは、イソブチレン以外の単量体成分を使用してなるものであっても、使用していなくてもよいが、イソブチレン以外の単量体成分を使用してなる場合は、イソブチレンは50重量%以上含有され、通常、イソブチレンを60重量%以上含有する単量体成分からなるものであることが好ましい。より好ましくは、80重量%以上である。

【0026】上記イソブチレン以外の単量体成分としては、カチオン重合可能な単量体であれば特に限定されず、例えば、脂肪族オレフィン系単量体、芳香族ビニル系単量体、アセチル基、アセト酸基等を有するビニル系単量体等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

シラン系単量体、ビニルカルバゾール、 β -ピネン、アセナフチレン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】上記脂肪族オレフィン系単量体としては特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、オクテン、ノルボルネン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0028】上記芳香族ビニル系単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 α -、 m -又は p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -メチル- α -メチルスチレン、 α -メチル- m -メチルスチレン、 α -メチル- p -メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2,4-ジメチルスチレン、 α -、 m -又は p -クロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、 α -クロロ- α -クロロスチレン、 α -クロロ- m -クロロスチレン、 α -クロロ- p -クロロスチレン、 β -クロロ- α -クロロスチレン、 β -クロロ- p -クロロスチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2,6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2,4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2,6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2,4-ジクロロスチレン、 α -、 m -又は p -t-ブチルスチレン、 α -、 m -又は p -メトキシスチレン、 α -、 m -又は p -クロロメチルスチレン、 α -、 m -又は p -ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0029】上記ジエン系単量体としては特に限定されず、例えば、ブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】上記ビニルエーテル系単量体としては特に限定されず、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-、イソ)プロピルビニルエーテル、(n-、sec-、tert-、イソ)ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】上記シラン系单量体としては特に限定されず、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】上記イソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロックは、イソブチレンを主成分としない单量体成分からなる。上記イソブチレンを主成分としない单量体成分は、イソブチレンの含有量が30重量%以下である单量体成分である。好ましくは、10重量%以下である。より好ましくは、3重量%以下である。

【0033】上記イソブチレンを主成分としない单量体成分中の、イソブチレン以外の单量体成分としては、上述したものと同様なものが挙げられる。

【0034】上記イソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロックは、重合特性及び粘着剤組成物としての物性等のバランスから、上記芳香族ビニル系单量体を单量体主成分としてなるものであることが好ましい。

【0035】上記单量体主成分である芳香族ビニル系单量体の含有量は、60重量%以上であることが好ましい。より好ましくは、80重量%以上である。

【0036】上記芳香族ビニル系单量体としては、スチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン及びインデンからなる群より選択される少なくとも1種の单量体であることが好ましい。より好ましくは、コストの面から、スチレン、 α -メチルスチレン、又は、これらの混合物である。

【0037】上記イソブチレン系ブロック共重合体(b)を構成する上記イソブチレンを单量体主成分とする重合体ブロックと上記イソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロックとの割合としては特に限定されず、例えば、粘着剤組成物としての物性と加工性とのバランスから、上記イソブチレンを单量体主成分とする重合体ブロックが98~40重量%、及び、イソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロックが2~60重量%であることが好ましい。より好ましくは、上記イソブチレンを单量体主成分とする重合体ブロックが95~50重量%、及び、上記イソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロックが5~50重量%である。

【0038】上記イソブチレン系ブロック共重合体(b)の製造方法としては特に限定されず、例えば、ルイス酸触媒を共存させて单量体を重合する製造方法等を挙げることができる。

【0039】上記ルイス酸触媒としては、カチオン重合

に用いることができるものであれば特に限定されず、例えば、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 SbF_5 、 WC_1_6 、 $TaCl_5$ 、 VC_1_5 、 $FeCl_3$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物； Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 等の有機金属ハロゲン化物を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】上記ルイス酸触媒の中では、触媒としての能力及び工業的な入手の容易さから、 $TiCl_4$ 、 BCl_3 、 $SnCl_4$ が好ましい。上記ルイス酸触媒の使用量としては特に限定されず、用いる单量体の重合特性又は重合濃度等から設定することができる。

【0041】また、上記イソブチレン系ブロック共重合体(b)の製造においては、必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。上記電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長する炭素カチオンを安定化させるものと考えられており、上記電子供与体の添加によって、分子量分布が狭くて構造が制御された共重合体が生成する。上記電子供与体成分としては特に限定されず、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】更に、上記イソブチレン系ブロック共重合体(b)の製造においては、必要に応じて有機溶媒中で重合することができる。上記有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害するものでなければ特に限定されず、例えば、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、n-ブロピルクロライド、n-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルベンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。これらは、ブロック共重合体を構成する单量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0043】上記有機溶媒の使用量としては、得られる共重合体溶液の粘度及び除熱の容易さから、上記イソブチレン系ブロック共重合体(b)の濃度が1~50wt%となるようにするのが好ましい。より好ましくは、3~35wt%である。

【0044】更にまた、上記イソブチレン系ブロック共

重合体 (b) の製造方法としては、共重合するにあたって、共重合に用いる上記各成分を、例えば、冷却下-100°C以上0°C未満の温度で混合するのが好ましい。より好ましくは、エネルギーコストと重合の安定性とのバランスから、-80°C~-30°Cである。

【0045】上記イソブチレン系ブロック共重合体

(b) 1本あたりの重量平均分子量としては特に限定されず、例えば、粘着剤組成物としての流動性、加工性及び物性等から、1000~500000であることが好ましい。上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) の重量平均分子量が1000未満であると、軟化剤のブリードアウトが起こる傾向にあり粘着剤としての物性が十分に発現されず、500000を超えると、粘着剤組成物としての流動性及び加工性に劣る。より好ましくは、2000~300000である。

【0046】次に、上記星状ポリマー (A) の製造方法について詳述する。上記コアが、3官能以上の多官能性化合物 (a) の単一の分子から形成される場合には、該多官能性化合物 (a) を重合開始剤として用いて、上記イソブチレンを主成分とする单量体成分と上記イソブチレンを主成分としない单量体成分とを共重合することによって上記星状ポリマー (A) を得ることができる。

【0047】また、上記イソブチレンを主成分とする单量体成分と上記イソブチレンを主成分としない单量体成分とを共重合して上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) を製造し、その後に、該多官能性化合物 (a) をカップリング剤として用いて、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) を結合 (カップリング) させることでも上記星状ポリマー (A) を得ることができる。

【0048】上述のように上記多官能性化合物 (a) を重合開始剤又はカップリング剤として用いる場合には、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) が3本以上、コアに結合した星状ポリマーを得るために、上記多官能性化合物 (a) は、1分子当たり3つ以上の重合活性点又はカップリング可能な反応点を有するものであることが必要である。これらの方法は、特定の数のイソブチレン系ブロック共重合体 (b) を有する星状ポリマー (A) の製造に適している。

【0049】上記多官能性化合物 (a) であって、1分子当たり3つ以上の重合活性点又はカップリング可能な反応点を有するものとしては特に限定されず、例えば、上記一般式 (1) で表される化合物、カチオン重合可能な活性点又はカップリング可能な反応点を1分子中に3つ以上有するカリックスアレン、シロキサン系化合物等を挙げることができる。

【0050】一方、上記コアが、2官能以上の上記多官能性化合物 (a) の2分子以上が重合又は反応することにより形成される場合には、まず、上記イソブチレンを主成分とする单量体成分と上記イソブチレンを主成分と

ロック共重合体 (b) を製造した後、コアを形成する上記多官能性化合物 (a) として、例えば、ジビニル芳香族系化合物、トリビニル芳香族系化合物、ジエポキシド、ジケトン、ジアルデヒド等を添加すると、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) とコアを形成する上記多官能性化合物 (a) との分子間での結合反応が起こり、更に、生成した分子と上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) 若しくはコアを形成する上記多官能性化合物 (a) との分子間での結合反応が起こるか、又は、生成した分子内での結合反応が起こり、上記星状ポリマー (A) を得ることができる。この方法は、多数のイソブチレン系ブロック共重合体 (b) を有する星状ポリマー (A) の製造に適している。

【0051】この方法における上記多官能性化合物

(a) の添加方法としては特に限定されず、星状ポリマー (A) の分子量及び粘着剤組成物の物性等を考慮して任意に設定することができる。例えば、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) の共重合が完全に又はほぼ終了した時点で、引き続き、上記多官能性化合物 (a) 又は必要に応じて溶剤等により希釈した上記多官能性化合物 (a) を重合系中に添加する方法；上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) の重合が完全に又はほぼ終了した後、いったん上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) を重合系から取り出し、必要に応じて有機溶媒に溶解せしめて、上記多官能性化合物 (a) 又は必要に応じて溶剤等により希釈した上記多官能性化合物 (a) を添加する方法等が挙げられる。

【0052】後者の方法は、得られた上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) を重合系からいったん取り出すことにより、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) を精製したり、又は、重合時とは異なる溶剤若しくはルイス酸触媒等を使用することが容易となるが、工業的な生産性が低下する。従って、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) の重合が完全に又はほぼ終了した時点で、引き続き、上記多官能性化合物 (a) 又は必要に応じて溶剤等により希釈した上記多官能性化合物 (a) を重合系中に添加する方法が好ましい。

【0053】上記多官能性化合物 (a) の添加量及び反応条件としては特に限定されず、所望の上記星状ポリマー (A) が得られるように、反応性や生産性等を考慮して設定される。

【0054】なお、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (b) を、上述した多官能性化合物 (a) の単一の分子で結合 (カップリング) させる場合、又は、上述した多官能性化合物 (a) の2分子以上が重合若しくは反応してコアを形成する場合には、上記イソブチレンを主成分とする单量体成分と上記イソブチレンを主成分としない单量体成分とを共重合する際に、例えば下記化合物の存在下に共重合することができる。

ルエチル)ベンゼン

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C1: (2-クロロ-2,4,4-トリメチル)ベンタン}$

上記星状ポリマー(A)におけるイソブチレン系ブロック共重合体(b)の本数は、上記星状ポリマー(A)1分子あたり3本以上である。3本未満であると、粘着剤組成物の加工性及び保持力が劣る。好ましくは、3~100本であり、より好ましくは、3~60本である。

【0055】上記イソブチレン系ブロック共重合体

(b)は、イソブチレンを单量体主成分とする重合体ブロックーイソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロックからなるジブロック共重合体がより好ましい。この場合、好ましくは、イソブチレンを单量体主成分とする重合体ブロックが、コアを形成する多官能性化合物(a)に結合する。

【0056】また、上記星状ポリマー(A)としては、分子鎖中又は分子末端に、必要に応じて塩素等のハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、エポキシ基、シリル基、ビニル基、アリル基等の官能基を有しているものでもよい。

【0057】本発明の粘着剤組成物としては、上記星状ポリマー(A)100重量部に、粘着付与剤(B)20~500重量部、及び、軟化剤(C)0~200重量部を配合してなるものが好ましい。

【0058】上記粘着付与剤(B)は、粘着剤組成物や粘着剤製品のタック、粘着力、保持力をバランスよく調整するために添加される。

【0059】上記粘着付与剤(B)としては特に限定されず、例えば、ロジン、ガムロジン、トール油ロジン、水添ロジン、マレイン化ロジン等のロジン系樹脂；テルペンフェノール樹脂、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン等を主体とするテルペン樹脂；芳香族炭化水素変性テルペン樹脂；脂肪族系、脂環族系、芳香族系の石油樹脂；クマロン・インデン樹脂、ステレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂等のフェノール系樹脂；キシレン樹脂等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの粘着付与剤(B)は、所望のタック、粘着力及び保持力が得られるように適宜選択するのが好ましい。

【0060】上記粘着付与剤(B)の配合量としては、上記星状ポリマー(A)100重量部に対して20~500重量部が好ましい。より好ましくは、30~300重量部である。上記範囲を外れると、粘着剤組成物とのバランスのとれた物性を得ることが難しい。

【0061】上記軟化剤(C)としては特に限定されず、室温で液体又は液状の材料が好適に用いられる。また、親水性及び疎水性のいずれの軟化剤も使用できる。

【0062】上記軟化剤(C)としては特に限定されず、例えば、鉱物油系、植物油系、合成系等の各種ゴム

用又は樹脂用軟化剤；フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、アジピン酸ジブチル等の二塩基酸ジアルキル等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、所望の粘度及び物性を得るために、2種以上を併用してもよい。

【0063】上記鉱物油系軟化剤としては特に限定されず、例えば、ナフテン系、パラフィン系又は芳香族系等のプロセスオイル等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0064】上記植物油系軟化剤としては特に限定されず、例えば、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう、パインオイル、オリーブ油等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0065】上記合成系軟化剤としては特に限定されず、例えば、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ α -オレフィン等の低分子量液状ポリマー等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0066】上記軟化剤(C)の中でも、他成分との相溶性と粘着物性とのバランスの点から、パラフィン系プロセスオイル又はポリブテンが好ましい。

【0067】上記軟化剤(C)は、必要に応じて配合され、その配合量は、配合されない場合を含めて表して、上記星状ポリマー(A)100重量部に対して、0~200重量部が好ましい。より好ましくは、0~150重量部である。上記範囲を外れると、粘着剤組成物とのバランスのとれた物性を得ることが難しい。

【0068】また、上記粘着剤組成物には、粘着剤組成物のタック、粘着力及び保持力のバランスを調整する等の目的から、イソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロックーイソブチレンを单量体主成分とする重合体ブロックーイソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロックからなるトリブロック共重合体、イソブチレンを单量体主成分とする重合体ブロックーイソブチレンを单量体主成分とする重合体ブロックからなるトリブロック共重合体、及び、イソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロックーイソブチレンを单量体主成分とする重合体ブロックからなるジブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも1種のブロック共重合体を配合するのが好ましい。

【0069】これらのブロック共重合体の配合量としては、本発明の目的を本質的に妨げない範囲であれば特に限定されず、配合されない場合を含めて表して、上記星状ポリマー(A)100重量部に対して0~100重量部が好ましい。より好ましくは、0~50重量部である。

【0070】上記イソブチレンを单量体主成分としない重合体ブロック及び上記イソブチレンを单量体主成分と

する重合体ブロックを構成する単量体成分としては、上述したものと同様なものが挙げられる。また、上記ブロック共重合体の製造方法としては、上述したのと同様な製造方法が挙げられる。

【0071】更に、上記粘着剤組成物には、充填材を配合するのが好ましい。上記充填材としては特に限定されず、例えば、クレー、珪藻土、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム等の鱗片状無機充填材；各種の金属粉、木片、ガラス粉、セラミックス粉、カーボンブラック、粒状又は粉末ポリマー等の粒状又は粉末状固体充填材；その他の各種の天然又は人工の短纖維、長纖維等；ガラスバーレーン、シリカバーレーン等の無機中空フィラー等の中空フィラー；ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体からなる有機中空フィラー等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0072】上記充填材の配合量としては、配合されない場合を含めて表して、上記粘着剤組成物を構成する成分(A)～(C)の合計量100重量部に対して、0～200重量部であり、好ましくは0～100重量部である。200重量部を超えると、上記粘着剤組成物の物性の低下が起こる。

【0073】上記粘着剤組成物には、更にまた、必要に応じて、酸化防止剤及び紫外線吸収剤のうち少なくとも1種を配合することもできる。これらの配合量は、上記粘着剤組成物を構成する成分(A)～(C)の合計量100重量部に対して、0.000001～20重量部であり、好ましくは、0.00001～10重量部である。

【0074】上記粘着剤組成物には、他の添加剤として、難燃剤、抗菌剤、光安定剤、着色剤、流動性改良剤、滑剤、ブロッキング防止剤、帶電防止剤、架橋剤、架橋助剤等を配合することができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0075】更にまた、上記粘着剤組成物の性能を損なわない範囲であれば、各種物性を改良する目的で、ポリフェニレンエーテル、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、SEBSやSEPS等のスチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー等の熱可塑性エラストマー等を上記粘着剤組成物に配合することができる。

【0076】上記粘着剤組成物の製造方法としては特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、ロール、バンパリーミキサー、プラベンダー、ニーダー、高剪断型ミキサー等を用いた機械的混合法；攪拌機を備えた溶融釜又は一軸若しくは二軸の押出機を用いて加熱混合するホットメルト法；適当な溶剤に各成分を

一な溶液を得る溶剤法等を挙げることができる。

【0077】上記粘着剤組成物は、通常は容易に溶融して流動性をもつようになるので、フィルム状、シート状、テープ状、その他の形状を有する紙、セロハン、有機重合体フィルム、シート、布、金属箔等の基材に上記粘着剤組成物を塗工することにより、粘着フィルム、粘着シート、粘着テープ等の種々の粘着剤製品を得ることができる。また、場合によっては、上記粘着剤組成物を溶剤に溶かして溶液状にし、上記基材に塗布して粘着剤製品を製造してもよい。

【0078】上記粘着剤製品の用途としては特に限定されず、例えば、包装用、事務補修用、塗装用、電気用、結束固定用、表面保護用、両面接着用、防水用、防湿用、防音用、防塵用、防振用、医療用、ラベル用等の用途を挙げることができる。また、上記粘着剤組成物は、基材に塗布することなく、熱で溶融させ又は適当な溶剤に溶解する等の方法で流動化させることによって、接着剤又はシーラントとして使用することもできる。

【0079】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0080】(製造例1) 星状ポリマーの製造

攪拌機付き500mL反応容器に、モレキュラーシーブスで乾燥したメチルシクロヘキサン109mL、モレキュラーシーブスで乾燥した塩化メチレン81mL、(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン0.225g、スチレン7.135gを添加した。上記反応容器を-70℃に冷却した後に、 α -ピコリン(2-メチルピリジン)0.088mLを添加した。更に、四塩化チタン1mLを添加して重合を開始し、-70℃で溶液を攪拌しながら20分間反応させた。次いで、上記反応溶液にイソブチレン19.5mLを添加して40分間反応を続けた。その後、ジビニルベンゼン1.86gを添加して30分間反応させ、上記反応容器を室温に戻してから更に5時間反応させた後に、大量のメタノールを添加して反応を停止させた。上記反応溶液から溶剤等を除去して、その後に、重合体をトルエンに再溶解して2回水洗した。このトルエン溶液をメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥して星状ポリマー(以下、S-SIBと略す)を得た。得られた星状ポリマーの重量平均分子量は、100000であった。重量平均分子量は、Waters社製510型GPCシステムにより、溶媒としてクロロホルムを用い、流量は1mL/分として測定し、ポリスチレン換算の値で示した。

【0081】(製造例2) イソブチレン系ブロック共重合体の製造

攪拌機付き10L反応容器に、モレキュラーシーブスで乾燥したメチルシクロヘキサン100mL、モレキュラーシーブスで乾燥した塩化メチレン80mL、(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン0.225g、スチレン7.135gを添加した。上記反応容器を-70℃に冷却した後に、 α -ピコリン(2-メチルピリジン)0.088mLを添加した。更に、四塩化チタン1mLを添加して重合を開始し、-70℃で溶液を攪拌しながら20分間反応させた。次いで、上記反応溶液にイソブチレン19.5mLを添加して40分間反応を続けた。その後、ジビニルベンゼン1.86gを添加して30分間反応させ、上記反応容器を室温に戻してから更に5時間反応させた後に、大量のメタノールを添加して反応を停止させた。上記反応溶液から溶剤等を除去して、その後に、重合体をトルエンに再溶解して2回水洗した。このトルエン溶液をメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥して星状ポリマー(以下、S-SIBと略す)を得た。得られた星状ポリマーの重量平均分子量は、100000であった。重量平均分子量は、Waters社製510型GPCシステムにより、溶媒としてクロロホルムを用い、流量は1mL/分として測定し、ポリスチレン換算の値で示した。

ラーシーブスで乾燥した塩化メチレン1634mL、p-ジクミルクロライド1.756gを添加した。上記反応容器を-70°Cに冷却した後に、 α -ピコリン(2-メチルピリジン)0.75mL、イソブチレン633mLを添加した。更に、四塩化チタン30mLを添加して重合を開始し、-70°Cで溶液を攪拌しながら1.5時間反応させた。次いで、上記反応溶液にスチレン270mLを添加して20分間反応を続けた。その後、大量のメタノールを添加して反応を停止させた。上記反応溶液から溶剤等を除去して、その後に、重合体をトルエンに溶解して2回水洗した。このトルエン溶液をアセトニーメタノール混合物に加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60°Cで24時間真空乾燥してイソブチレン系ブロック共重合体(以下、SIBSと略す)を得た。得られたイソブチレン系ブロック共重合体の重量平均分子量は、118000であった。重量平均分子量は、Waters社製510型GPCシステムにより、溶媒としてクロロホルムを用い、流量は1mL/分として測定し、ポリスチレン換算の値で示した。

【0082】評価方法

(1) 粘着力

JIS Z 0237に準じ、180度引きはがし法により粘着力を測定した。

【0083】(2) タック

JIS Z 0237に準じ、傾斜式ボールタックを測定した。

【0084】(3) 保持力

(表1)

共重合体の種類		実施例1		比較例1		比較例2	
		S-SIB	SIBS	SIBS	SBS	SBS	SBS
物性	粘着力(g/cm)	12	4	3			
	タック性(No.)	<2	<2	<2			
	保持力(min)	10	0	0			
	耐熱性(%)	98	95	28			
	耐候性(%)	102	92	27			
	溶融粘度(poise)	3000	4500	6000			

【0091】(実施例2) 上記星状ポリマー(S-SIB)100重量部、粘着付与剤として脂肪族系石油樹脂のトーネックス社製SCOREZ1201-U(商品名)100重量部、酸化防止剤としてチバガイギー社製Organox1010(商品名)1重量部、紫外線吸収剤としてチバガイギー社製TINUVIN327(商品名)1重量部をラバーベンダーで混合して、粘着剤組成物を作成した。得られた粘着剤組成物をPETフィルム上に塗布し粘着テープを製造した。得られた粘着テープ

JIS Z 0237に準じ、保持力を測定した。

【0085】(4) 耐熱性

70°Cに設定したオーブン内で100時間処理した後の粘着力を測定し、処理前の粘着力を基準とする粘着力の保持率を算出した。

【0086】(5) 耐候性

サンシャインウェザオーメーターで100時間処理した後の粘着力を測定し、処理前の粘着力を基準とする粘着力の保持率を算出した。

【0087】(6) 溶融粘度

東洋精機製作所(株)製のキャピログラフPD-Cを用いて、200°C、せん断速度1216s⁻¹の条件にて測定した。

【0088】(実施例1) 上記星状ポリマー(S-SIB)をトルエンに溶解し、PETフィルム上に塗布し、粘着テープを作成した。得られた粘着テープを製造した。得られたテープの粘着特性、耐熱性、耐候性を評価した。また、得られた星状ポリマーの溶融粘度を測定した。結果を表1に示す。

【0089】(比較例1、2) 上記星状ポリマー(S-SIB)の替わりに上記イソブチレン系ブロック共重合体(SIBS)又は重量平均分子量146000のスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(以下、SBSと略す)を用い、同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0090】

(表1)

の粘着特性、耐熱性、耐候性を評価した。結果を表2に示す。

【0092】(比較例3) 上記星状ポリマー(S-SIB)の替わりに上記イソブチレン系ブロック共重合体(SIBS)を用いた以外は、実施例2と同様の評価を実施した。結果を表2に示す。

【0093】

(表2)

(表2)

共重合体の種類		実施例2	比較例3
		S-SIB	SIBS
物性	粘着力 (g/cm)	700	680
	タック性 (No.)	9	5
	保持力 (min)	>240	32
	耐熱性 (%)	95	93
	耐候性 (%)	98	91

【0094】表1、2に示した結果から明らかなように、星状ポリマー (S-SIB) は溶融粘度が低く、流動性に優れていることがわかる。また、S-SIBを用いて作成した粘着テープは、粘着特性、耐熱性、耐候性に優れていることが確認された。一方、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を用いたものは、粘着テープの耐熱性及び耐候性に劣ることが確認された。また、直鎖状のイソブチレン系ブロック共重合体は流動性が低く、粘着テープの保持力に劣ることが確認され

た。

【0095】

【発明の効果】本発明の粘着剤組成物及び粘着剤製品は、上述の構成からなるので、耐熱性、耐候性、タック及び粘着力が良好であり、かつ、加工性及び保持力に優れている。従って、包装用、事務補修用、塗装用、電気用、結束固定用、表面保護用、両面接着用、防水用、防湿用、防音用、防塵用、防振用、医療用、ラベル用等の各種用途に利用可能である。